

J1017 U.S. PTO  
09/883966  
06/20/01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08188784 A**(43) Date of publication of application: **23.07.96**

(51) Int. Cl.

**C10L 3/00****C01B 3/38**(21) Application number: **07000780**(22) Date of filing: **06.01.95**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**(72) Inventor: **SUZUKI HIROYUKI  
IIDA HIROSHI  
NISHIMURA KOJI****(54) REFORMING OF FUEL FOR HEATING FURNACE****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To suppress the generation of soot attributable to incomplete combustion in a heating-furnace burner and at the same time improve the energy utilization efficiency in the heating furnace by supplying a reformed fuel gas having a high combustion speed and a high theoretical-combustion temperature to the heating-furnace burner in a heating furnace which burns a gaseous fuel or a liquid fuel.

**CONSTITUTION:** A gaseous fuel or a liquid fuel containing hydrocarbons as main components is delivered

to near a heating furnace and added with steam. The mixture is introduced into a reformer and passed through a reforming catalyst layer heated up to a specified reforming temperature of  $\geq 250^{\circ}\text{C}$ . The hydrocarbon components in the fuel is made to react with steam to form carbon monoxide, hydrogen and carbon dioxide. A reformed gas rich in carbon monoxide, hydrogen and carbon dioxide and heated up to  $250\text{--}900^{\circ}\text{C}$  in advance is discharged from the outlet of the reformer. The reformed gas is supplied to the heating furnace and burned in it.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO**

特開平8-188784

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 L 3/00				
C 0 1 B 3/38		6958-4H	C 1 0 L 3/ 00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

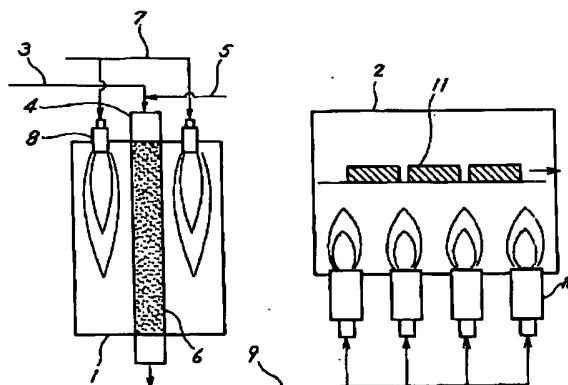
(21) 出願番号	特願平7-780	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月6日	(72) 発明者	鈴木 啓之 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新 日本製鐵株式会社内
		(72) 発明者	飯田 洋 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新 日本製鐵株式会社内
		(72) 発明者	西村 幸次 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新 日本製鐵株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 椎名 彊 (外1名)

## (54) 【発明の名称】 加熱炉燃料の改質方法

## (57) 【要約】

【目的】 気体燃料、液体燃料を燃焼する加熱炉において、燃焼速度が速く、理論燃焼温度が高い改質燃料ガスを加熱炉バーナーに供給し、加熱炉バーナーでの不完全燃焼によるスス発生を抑制するとともに、加熱炉のエネルギー利用効率を向上させる。

【構成】 炭化水素を主成分とする気体燃料、液体燃料を加熱炉付近まで輸送し、水蒸気を添加して改質反応器に導入し、250℃以上の所定の改質反応温度に加熱された改質触媒層を流通させると、燃料中の炭化水素成分が水蒸気と反応して一酸化炭素、水素、二酸化炭素を生成する。改質器出側からは250～900℃に予熱された一酸化炭素、水素、二酸化炭素に富んだ改質ガスが排出され、当該改質ガスを加熱炉に供給して燃焼させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水蒸気を添加した気体燃料を水蒸気改質器に導入し、水蒸気改質器内で250℃以上に加熱された改質触媒により、気体燃料中の炭化水素成分を水蒸気改質し、改質前の気体燃料に比べて炭化水素成分を減量させ、水素及び一酸化炭素成分を増量させ、かつ250℃以上900℃以下に予熱された改質燃料を得た後に加熱炉に供給することを特徴とする加熱炉燃料の改質方法。

【請求項2】 液体燃料を気化器で気化し、当該気化液体燃料に水蒸気を添加した後に水蒸気改質することを特徴とする請求項1記載の加熱炉燃料の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気体燃料、液体燃料を燃焼する加熱炉において、燃焼速度が速く、理論燃焼温度が高い改質燃料ガスを加熱炉バーナーに供給し、加熱炉バーナーでの不完全燃焼によるスス発生を抑制するとともに、加熱炉のエネルギー利用効率を向上させることを目的とする燃料改質方法に関するものである。本発明の具体的な利用分野としては、ボイラーをはじめとする蒸発器、熱風発生炉、固体加熱炉および熱処理炉、金属溶融炉、廃棄物溶融処理炉が挙げられる。

## 【0002】

【従来の技術】工業的に利用される加熱炉の多くには、レキュベレータ、エコノマイザーと呼ばれる省エネルギー装置が付加され、空気予熱、給水予熱などによって加熱炉の燃料消費量削減がはかられている。しかし、燃料予熱を行う例はあまり多くない。これは燃料の予熱過程で、燃料中の炭化水素や二酸化炭素が熱分解して炭素が析出し、燃料予熱器内部、後流の燃料配管、弁、センサー、バーナー内部に炭素が付着して、燃料供給経路の閉塞や、燃料流量調整弁の動作不良などの問題が発生するためである。加熱炉の気体燃料、液体燃料としては、石油系燃料、天然ガス、石炭から合成された気体燃料および液体燃料があり、具体的には重油、軽油、灯油、LPG、LNG、都市ガス、コークス炉ガスが加熱炉燃料としてよく使用されている。これらの気体燃料、液体燃料の主成分は炭化水素である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】メタンをはじめとする炭化水素は、表1に示すように、水素、一酸化炭素に比べて単位標準体積当たりの燃焼潜熱量が多い。燃焼潜熱量を対空気比重の平方根で割ったウォッペ指数でエネルギー輸送密度を比較すると、炭化水素のウォッペ指数は水素、一酸化炭素に比べて大きく、高密度でエネルギーを輸送できることがわかる。すなわち炭化水素は、貯蔵・輸送に適した燃料であると言える。しかし反面、ウォッペ指数が大きすぎる場合には、不完全燃焼によりススが発生しやすい。水素、一酸化炭素の燃焼ではススの発

生がほとんど無いのに対し、プロパン、ブタンなど、炭素数3以上の高位炭化水素、および不飽和炭化水素の燃焼では、とくに低空気比での燃焼でススの発生が顕著となる。鉄鋼業の鋼材加熱炉には主成分がプロパンまたはブタンであるLPGを燃料とするものがあり、当該鋼材加熱炉ではススの発生により炉内に多数設置したバーナーのいくつかに目詰まりが生じ、炉内温度分布にムラが発生する。この対策として、定期的にバーナー内部に蓄積したススを掻き落とす作業が必要となっている。

【0004】近年は地球規模の環境問題から、加熱炉排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )排出量の規制が強化されている。低 $\text{NO}_x$ 化を目的として、低空気比燃焼を採用した二段燃焼法などの燃焼技術が普及してきているが、高位炭化水素や不飽和炭化水素を含む燃料ではススの発生を抑えることが難しい。やむを得ずメタンを主成分とする天然ガス、都市ガスへ燃料転換する加熱炉が現れているが、天然ガス、都市ガスは単位燃焼潜熱量当たりの価格が重油などに比べ高価であるため、エネルギーコストが増加する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するため、

(1) 水蒸気を添加した気体燃料を水蒸気改質器に導入し、水蒸気改質器内で250℃以上に加熱された改質触媒により、気体燃料中の炭化水素成分を水蒸気改質し、改質前の気体燃料に比べて炭化水素成分を減量させ、水素及び一酸化炭素成分を増量させ、かつ250℃以上900℃以下に予熱された改質燃料を得た後に加熱炉に供給することを特徴とする。

(2) (1)において液体燃料を気化器で気化し、当該気化液体燃料に水蒸気を添加した後に水蒸気改質することを特徴とする。

## 【0006】

【作用】本発明では、水蒸気改質反応を利用して燃料中の炭化水素成分を減量し、水素、一酸化炭素に転換して加熱炉に供給することから、加熱炉バーナーでの不完全燃焼によるスス発生が抑制できる。水素、一酸化炭素は炭化水素に比べて燃焼速度が速く、不完全燃焼を起こしにくい。水素、一酸化炭素の燃焼速度、低空気比燃焼でのスス発生の有無については、「燃料及燃焼、第60巻第7号、438～489頁」に述べられている。炭化水素は、表1に示したようにエネルギー輸送効率が高いので、加熱炉付近までは炭化水素を主成分とする燃料を輸送し、加熱炉付近で水蒸気改質を行うのが好ましい。炭化水素を主成分とする燃料に水蒸気を添加し、水蒸気改質触媒を充てんした改質反応管に導入し、250～900℃の反応温度に加熱すると、改質反応管内では

(1)、(2)式で示すような平衡反応が右辺に進行し、(1)、(2)式に $\text{C}_m\text{H}_n$ で示される炭化水素成分が水蒸気と反応して、一酸化炭素、水素、二酸化炭素

が生成される。

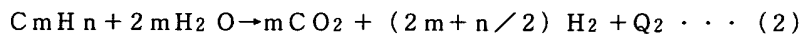
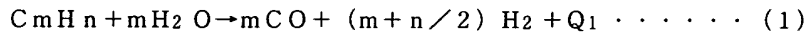
【0007】

【表1】

表 1

ガス成分	燃焼潜熱量 (低位) H [kcal/Nm <sup>3</sup> ]	対空気比重 d	ウォッペ指数 H/√d [kcal/Nm <sup>3</sup> ]	最高燃焼速度 v [cm/sec]
メタン	8551	0.56	11467	35
プロパン	21785	1.53	17621	40
ブタン	28327	2.01	19957	38
水素	2577	0.07	9750	284
一酸化炭素	3017	0.97	3062	100

【0008】

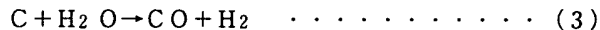


【0009】同一反応温度では、炭化水素 $C_m H_n$ の炭素数 $m$ が大きいほど、(1)、(2)式の反応は右辺に進行しやすい傾向がある。例えばメタン50%、ブタン50%の混合ガスを600℃で水蒸気改質すると、改質反応後のガス中にメタンは10%弱残留するが、ブタンは0.1%未満に減量される。従って本発明の水蒸気改質方法により、加熱炉バーナーでのスス発生の主因となっている炭素数3以上の高位炭化水素をほぼ除去できる。(1)、(2)式は吸熱反応で、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は負の値をもつ。よって(1)、(2)式の反応を右辺に進行させるには、改質反応管を外側から加熱して、反応熱を供給する必要がある。加熱炉燃料の一部を改質器内で燃焼して改質反応管を加熱する方法もあるが、できれば重油などの安価な燃料を別途調達して改質反応管の加熱を行うのが、エネルギーコスト削減のために好ましい。改質反応管内部の温度、すなわち改質反応温度は、改質する燃料の主成分である炭化水素の種類によって異なり、メタンの場合800~900℃、エタンの場合500℃、プロパン以上の高位炭化水素の場合350~450℃、メタノールの場合250~350℃に加熱する。改質反応管出側の改質ガスは、改質反応温度に従って25

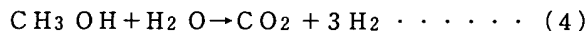
0~900℃に予熱された状態にある。

【0010】水蒸気を添加せずに加熱炉の各種燃料を600~900℃に予熱すると、燃料中の炭化水素、二酸化炭素が熱分解し、燃料予熱器内部、後流の燃料配管、弁、センサー、バーナー内部に炭素が析出して、燃料供給経路の閉塞や、燃料流量調整弁の動作不良などの問題が発生する。これに対し、水蒸気改質によって250~900℃に燃料予熱を行う場合は、反応当量以上の過剰水蒸気を適宜加えることによって炭素析出を回避できる。これは、(3)式に示す不均一系シフト反応によって、析出炭素を過剰水蒸気と反応させて一酸化炭素に転換できるためである。従って水蒸気改質は、炭化水素を主成分とする燃料を、炭素析出の問題なしに250~900℃に予熱するのに適した反応であると言える。燃料への水蒸気添加は、まず燃料の単位標準体積に含まれる炭化水素成分の炭素原子総数を求め、それと同数のモル数の水蒸気を単位標準体積の燃料に混合すれば、反応当量の水蒸気を燃料に添加したことになる。水蒸気添加量の上限については、炭素原子総数の5倍のモル数の水蒸気が工業的な添加量上限である。

【0011】



メタノールは液体燃料の部類に入り、常圧では約60℃で気化する。気化したメタノールに水蒸気を添加し、改



質触媒存在下で250~350℃に加熱すると、(4)式に示す改質反応式で二酸化炭素と水素に分解する。

【0012】図1に、空気比1での炭化水素、水素、一酸化炭素の理論燃焼温度を示す。水素、一酸化炭素は、メタンをはじめとする炭化水素に比べて燃焼温度が高い。従って実際の加熱炉でも、水素や一酸化炭素を燃焼の方が炭化水素を燃焼するよりも、火炎温度および加熱炉炉内温度が高くなる。加熱炉から排出される排ガスの温度を一定とすれば、水素や一酸化炭素を燃焼の方が火炎温度が高いため、火炎温度と排ガス温度の差が大きくなる。この火炎と排ガスの温度差は、燃料が燃焼に

よって加熱炉炉内で放散する有効利用熱量に比例する。従って加熱炉で水素、一酸化炭素を燃焼する方が、炭化水素を燃焼するより、多くの熱量を加熱炉炉内で利用でき、被加熱物を効果的に加熱できる。水蒸気改質による理論燃焼温度の上昇について、表2に示す改質反応前後でのガス組成変化のデータを用いて、さらに詳細に説明する。

【0013】

【表2】

表 2

比較項目		反応前	反応後
ガス組成 [%]	H <sub>2</sub>	0.0	49.5
	CO	0.0	12.4
	CH <sub>4</sub>	19.0	1.4
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.0
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.3	0.0
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0	0.0
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.9	0.0
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.5	0.0
	H <sub>2</sub> O	78.4	32.9
	CO <sub>2</sub>	0.0	3.8
	N <sub>2</sub>	0.0	0.0
	計	100.0	100.0
体積	[Nm <sup>3</sup> ]	1	1.48
燃焼潜熱量 (dry)	[kcal/Nm <sup>3</sup> ]	9926	2637
ガス実温度	[℃]	25	843
理論燃焼温度 (dry)	[℃]	1926	2269

水蒸気改質反応条件 スチーム/炭素モル比: 3.0  
 改質反応温度 : 843℃  
 反応圧力 : 13 atm (絶対圧)

【0014】表2は、天然ガスを843℃、13気圧（絶対圧）で水蒸気改質した際の、反応前後のガス組成、ガス体積、燃焼潜熱量、理論燃焼温度の変化を示す。水蒸気は、燃料中の炭化水素成分の炭素原子総数に対し3.0倍のモル数を加えた。この水蒸気分子数と炭素原子数の比をスチーム/炭素モル比、またはS/C比と呼ぶ。表2の反応前のガス組成では、水蒸気が78%を占め、残りの成分の約90%をメタンガスが占める。水蒸気を添加する前の天然ガスの単位標準体積当たりの燃焼潜熱量は9926 kcal/Nm<sup>3</sup>であり、燃焼空気比1.1で、天然ガス・燃焼空気ともに常温25℃で燃焼する場合の理論燃焼温度は1926℃であった。反応後のガス組成は水素ガスが支配的であり、次いで水蒸気、一酸化炭素と続く。

【0015】未反応の残留メタン濃度はわずか1.4%

$$Q_5 = C P_5 \cdot F_5 \cdot (1926 - 300) \cdots \cdots (5)$$

ここでC P<sub>5</sub>、F<sub>5</sub>は天然ガスの燃焼生成ガスの比熱と流量である。改質後の燃料については(6)式で表され、C P<sub>6</sub>、F<sub>6</sub>は改質後ガスの燃焼生成ガスの比熱

$$Q_6 = C P_6 \cdot F_6 \cdot (2269 - 300) \cdots \cdots (6)$$

【0017】

【実施例】以下、本発明を具体化した第1、第2、第3の実施例について図2から図4に従って説明する。図2は本発明の実施例1を示し、コークス炉ガスを水蒸気改質器1で水蒸気改質して鋼材加熱炉2に供給したケースである。コークス炉ガス組成は水素60%、メタン30%、一酸化炭素6%、その他不活性ガス4%である。圧

である。反応後のガス体積は、反応前に比べ約1.5倍に増加している。これは、メタンと水蒸気の各1分子から、1分子の一酸化炭素と3分子の水素が生成されるため、メタン水蒸気改質は体積増加反応である。反応後の改質ガスの単位標準体積当たりの燃焼潜熱量は2637 kcal/Nm<sup>3</sup>と反応前の約4分の1に低下する。しかし、改質ガスが843℃に予熱された効果と、改質反応時に外部から吸熱した分だけ燃焼潜熱量総計が増加する効果により、空気比1.1、空気温度25℃での乾燥状態の改質ガスの理論燃焼温度は2269℃であり、天然ガスの理論燃焼温度1926℃に比べて343℃上昇している。

【0016】加熱炉から排出される排ガス温度を仮に300℃とすると、改質前の天然ガスの燃焼によって炉内放散される熱量Q<sub>5</sub>は(5)式で表される。

と流量であるが、これらを積和した改質前後であまり変化しない。よって温度差の項が効いて、Q<sub>6</sub> > Q<sub>5</sub>となる。

力2気圧（絶対圧）のコークス炉ガスはコークス炉ガス供給配管3を通じて改質管4に供給されており、改質管4に流入する直前に水蒸気が水蒸気供給配管5により添加される。図2の実施例1の場合は、コークス炉ガス1 Nm<sup>3</sup>に対して水蒸気0.5 Nm<sup>3</sup>を添加しており、S/C比1.4に相当する。コークス炉ガスと水蒸気の混合気は、ニッケル-アルミナ触媒を充てんした触媒充て

ん層 6 を通過中に、改質管外部からの加熱により改質反応を起こし、コークス炉ガス中のメタンが水素、一酸化炭素に置き換わる。改質管 4 の加熱は、コークス炉ガスを改質器燃料供給配管 7 から水蒸気改質器 1 に供給し、改質炉バーナー 8 で燃焼することにより行った。触媒充てん層 6 の温度 800℃ に設定した時、改質管出側の改質後ガス供給配管 9 を流れるガス組成は、水素 72%、一酸化炭素 13%、メタン 3%、水蒸気 6%、その他不活性ガス 6% であった。この混合ガスを鋼材加熱炉 2 に設置した加熱炉バーナー 10 に送り、空気比 1.1 で燃焼して炉内の被加熱鋼材 11 を 1200℃ に加熱した。実施例 1 では、水蒸気改質によってコークス炉ガスの理論燃焼温度が、燃焼空気比 1.2、25℃ 空気での燃焼条件で、1867℃ から 2087℃ へ 220℃ 上昇した。実際には鋼材加熱炉の炉内温度を上げずに、燃料消費量を抑える操業を行った。その結果、燃料消費量が本発明実施前に比べ 24% 低下した。

【0018】図 3 は本発明の実施例 2 を示し、LNG を気化器 12 で気化して天然ガスとし、当該天然ガスを水蒸気改質器 1 で水蒸気改質して鋼材熱処理炉 13 に供給したケースである。LNG は LNG 配管 14 を通って液状のまま気化器 12 に導入され、改質器排ガス配管 15 によって水蒸気改質器 1 から供給される燃焼排ガスから熱を奪って熱交換器 16 で気化する。発生した 8 気圧の天然ガスは大部分がメタンで、天然ガス配管 17a によって改質管 4 へ導入されるが、一部は天然ガス配管 17b によって改質器バーナー 8 で燃焼される。天然ガス配管 18a を流通する天然ガスには水蒸気供給配管 5 より水蒸気が吹き込まれ触媒充てん層 6 で 800℃ に加熱され、改質されて、改質後ガス供給配管 9 を通ってラジアントチューブバーナー 18 へ供給される。実施例 2 では 1Nm<sup>3</sup> の天然ガス当たり 1.7Nm<sup>3</sup> の水蒸気を添加し (S/C 比 1.4)、改質後の生成ガス組成は水素 71%、一酸化炭素 18%、二酸化炭素 5%、水蒸気 5%、未反応メタン 1% であった。この混合ガスはラジアントチューブバーナー 18 で燃焼され、燃焼ガスは密閉されたラジアントチューブ 19 内を流れて熱処理炉の外へ排出される。被加熱鋼材 11 は赤熱したラジアントチューブ 19 からの輻射により 800℃ に加熱される。図 3 の実施例 2 では天然ガスの理論燃焼温度は、燃焼空気比 1.2、常温空気での燃焼条件で、水蒸気改質により 1805℃ から 2113℃ へ 308℃ 上昇する。同時に標準状態 (25℃、1atm) でのガス体積が改質前の天然ガスに比べ 2 倍に増加する。燃焼温度の上昇と体積流量増加の相乗効果により、図 3 に示すラジアントチューブ 19 の表面温度分布が均一化し、A 点、B 点の温度差が縮小する。均熱化により被加熱鋼材 11 の加熱ムラが減少し、またラジアントチューブ自体の寿命が延びる。

【0019】図 4 は本発明の実施例 3 を示し、メタノール

ルを気化器 12 で加熱し、気化したメタノールに水蒸気を加えて水蒸気改質器 1 で水蒸気改質するとともに、気化器 12 の残留液体状メタノールを水蒸気改質器 1 のバーナー燃料として使用するケースである。メタノールはメタノール配管 20 から気化器 12 に供給される。改質器燃焼排ガスが改質器排ガス配管 16 から気化器 12 に供給され、メタノールを 250~350℃ に加熱する。気化したメタノールは気化メタノール供給配管 21 を通って改質管 4 へ導入され、気化していない液状の残留メタノールは液状残留メタノール配管 22 を通って改質器バーナー 8 で燃焼される。気体メタノール供給配管 21 を流れる気化メタノール水蒸気配管 5 より水蒸気が吹き込まれ、触媒充てん層 6 で加熱、改質されて、改質後ガス供給配管 9 を通って熱処理炉 23 に供給される。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の水蒸気改質装置を付加した加熱炉では、燃焼バーナーでのスス発生が皆無になり、同時に改質ガスの予熱効果により炉のエネルギー利用率が向上し、燃料原単位が最大 24% 削減できた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】空気比 1 での各種炭化水素、水素、一酸化炭素の理論燃焼温度を比較する図。

【図 2】コークス炉ガスを水蒸気改質して鋼材加熱炉に改質燃料を供給する本発明の実施例 1 のフロー図。

【図 3】LNG を水蒸気改質して鋼材熱処理炉に改質燃料を供給する本発明の実施例 2 のフロー図。

【図 4】メタノールの一部を気化して水蒸気改質し、鋼材加熱炉に供給する本発明の実施例 3 のフロー図。

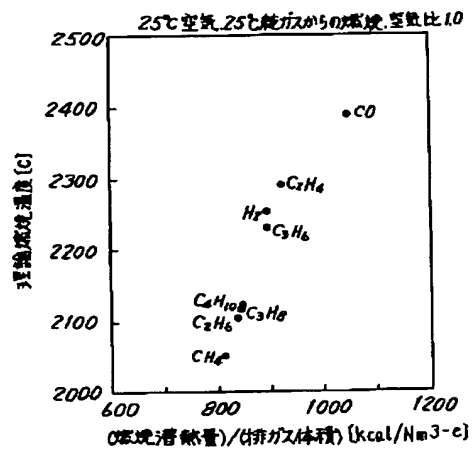
#### 【符号の説明】

- 1 水蒸気改質器
- 2 鋼材加熱炉
- 3 コークス炉ガス供給配管
- 4 改質管
- 5 水蒸気供給配管
- 6 触媒充てん層
- 7 改質器燃料供給配管
- 8 改質器バーナー
- 9 改質後ガス供給配管
- 10 加熱炉バーナー
- 11 被加熱鋼材
- 12 気化器
- 13 鋼材熱処理炉
- 14 LNG 配管
- 15 改質器排ガス配管
- 16 熱交換器
- 17 天然ガス配管
- 18 ラジアントチューブバーナー
- 19 ラジアントチューブ
- 20 メタノール配管
- 21 気化メタノール供給配管

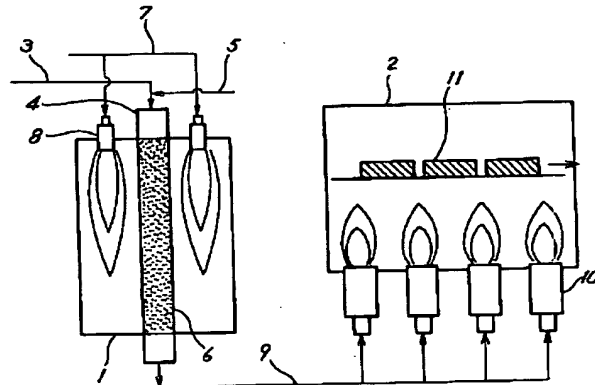
## 2 2 液状残留メタノール配管

## 2 3 熱処理炉

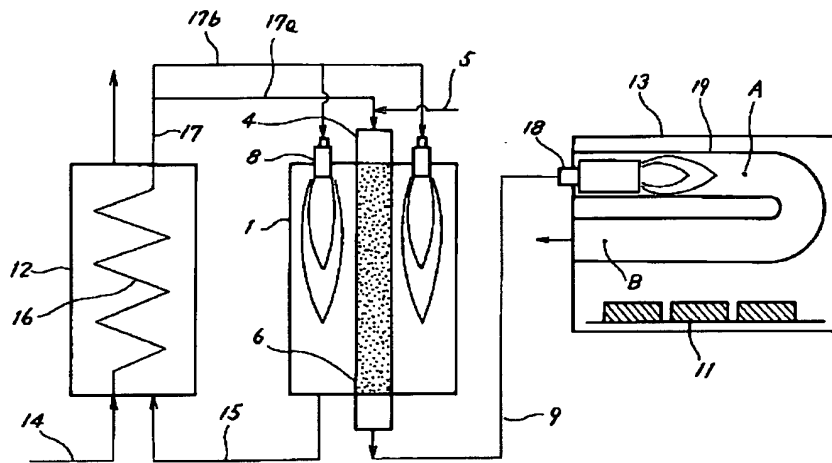
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

